УДК 621.762:543.51

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ ГАЗОВ ИЗ ДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В.А. Власов, Д.В. Савостиков

Томский политехнический университет
E-mail: savostikov@phtd.tpu.edu.ru

Приведены методика и результаты исследований процессов десорбции газов из дисперсных материалов на основе железа и никеля и сложных оксидов металлов $CoO:Al_2O_3:ZnO:P_2O_5$, $CoO:NiO:MnO_2:CeO_2$ масс-спектрометрическим методом. Определен количественный и качественный состав выделившихся газов, основные формы адсорбции газов на поверхности ультрадисперсных порошков.

Введение

При производстве ультрадисперсных порошков (УДП) не исключено их загрязнение газообразующими технологическими примесями. При хранении УДП возможна адсорбция газов вследствие большой удельной поверхности, а значит и высокой поверхностной активности. Материалы и изделия, изготавливаемые из порошков, при нагреве выделяют большое количество газа, который создает внутреннее давление, приводящее к разрушению изделий и изменению их свойств. Кроме того, газообразные примеси, вступая в химические реакции с материалами, также способствуют их разрушению, сокращая срок службы изделий. В связи с вышеизложенным возникает необходимость получать порошки и изделия из них с минимальным содержанием газообразных примесей. Информация о газонасыщенности порошков и кинетике выделения газов при нагреве позволяет давать практические рекомендации по режимам получения порошков и условиям их хранения.

Для определения качественного и количественного содержания газообразных примесей в УДП и исследования процесса газовыделения из них при их дегазации целесообразно применение масс-спектрометрического метода вследствие его большой информативности и высокой чувствительности [1].

Экспериментальная часть

Исследование процессов десорбции газов с поверхности УДП железа, никеля и сложных оксидов металлов $CoO:Al_2O_3:ZnO:P_2O_5$, $CoO:NiO:MnO_2$: CeO_2 проводилось методом температурно-программированной десорбции в вакууме. В качестве регистрирующего устройства выделившихся газов использовался автоматизированный диагностический масс-спектрометрический комплекс (АДМСК), созданный на базе масс-спектрометра для химического анализа МХ-7203 [2].

Образцы металлов и сложных оксидов металлов, полученные методом электрического взрыва проводников и плазмохимическим методом, имеют удельную поверхность от 6 до 15 $м^2/г$ и средний размер частиц 0,05...0,15 мкм. Образцы хранились в течении 6 месяцев в полиэтиленовой упаковке при температуре 20 °С и влажности 75 %.

Экспериментальные исследования проводились по следующей методике: ампулы с образцами порошков загружались в экстракционный блок АДМСК, предварительно подготовленного к работе, согласно инструкции по эксплуатации [3], затем проводилась откачка камеры экстракции до давления 10^{-2} Па и определялось значение фона; с помощью регулируемого программатора температуры задавался темп линейного нагрева образцов.

В результате нагрева исследуемых образцов происходила десорбция газов, которые регистрировались с помощью масс-спектрометра.

Обработка полученных данных проводилась с помощью специально разработанного программного обеспечения с использованием вычислительной техники [4].

В течение анализа на экране дисплея и на печать выводились результаты каждого замера (развертки масс-спектра) – список анализируемых газов, фоновые значения, значения напряжения усилителя постоянного тока (УПТ), соответствующего массового числа и значение площади под кинетической кривой десорбции анализируемых газов.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследований представлены в виде зависимостей концентрации газов от температуры нагрева образца УДП (рисунок) и в табличном виде (табл. 1, 2).

Анализ экспериментальных данных показывает, что максимальное газовыделение из образцов приходится на диапазон температур 240...360 и 540...700 °С.

Качественный состав газов (табл. 1), выделяющихся при нагреве в вакууме УДП, никеля и железа следующий: H_2, H_2O, CO, N_2, NO, O_2, Ar, CO_2, NO_2, причем значительную часть выделившихся газов составили, CO (16 и 34 % объема, соответственно), CO_2 (32 и 74 % объема) и H_2 (9...14 % объема), а также NO у УДП железа (17 % объема).

Установлено, что основной формой адсорбции газов на исследуемых порошках является хемосорбция [5]. Выделение вышеперечисленных газов носит стадийный характер (рис.).

Газовыделение CO происходит в две стадии у УДП никеля с разрывом линейного (максимум при 240 °С) и мостикового (360 °С) типов связи между CO и молекулой металла (рис. a) и в одну стадию у УДП железа (560 °С) (рис. b). Наличие высокотемпературного пика CO у железа обусловлено прочной формой хемосорбции, образованной диссоциативной адсорбцией молекулы CO при $T>25$ °С. Газовыделение CO_2 происходит в одну стадию у всех исследуемых порошков металлов

Таблица 1. Содержание газов в УДП металлов

Газ	Ni		Fe	
	см³/100 г	%объема	см³/100 г	%объема
H_2	40,83	8,63	41,69	13,90
CO	73,73	15,58	102,09	34,02
N_2	6,05	1,28	3,11	1,04
NO	0,86	0,18	49,52	16,51
O_2	2,38	0,50	8,78	2,92
Ar	0,03	0,01	0,03	0,01
CO_2	349,32	73,82	94,82	31,60
Σ	473,20	100,00	300,04	100,00

Таблица 2. Содержание газов в УДП сложных оксидов металлов

Газ	$CoO:Al_2O_3:ZnO:P_2O_5$		$CoO:NiO:MnO_2:CeO_2$	
	см³/100 г	% объема	см³/100 г	%объема
H_2	31,43	0,49	6,09	0,42
CO	290,14	4,54	71,88	4,99
N_2	139,52	2,18	8,93	0,62
NO	5,52	0,09	1,63	0,11
O_2	5401,73	84,55	1207,86	83,87
Ar	1,36	0,02	0,19	0,01
CO_2	518,97	8,12	143,62	9,97
Σ	6388,66	100,00	1440,19	100,00

(300 °С у УДП никеля и 360 °С у железа). Выделение водорода из образца УДП Ni происходит также в одну стадию с разрывом молекулярной (H_2^+) заряженной формы хемосорбции (максимум при 120 °С). В случае УДП Fe газовыделение водорода резко возрастает начиная с 400...500 °С, что объясняется разрывом прочно адсорбированной атомарной связи, возникшей между атомом водорода и атомом металла. Присутствие высокотемпературного пика NO (560 °С) в образце железа обусловлено образованием прочно адсорбированной формы, возникшей в результате диссоциативной адсорбции NO на окисленной поверхности железа.

Суммарная концентрация выделившихся газов одного порядка для всех исследованных УДП металлов.

В отличие от порошков металлов, где большую часть выделившихся газов составляют CO и CO_2, в УДП сложных оксидов металлов преобладает молекулярный кислород, составляющий приблизительно 85 % объема всех выделившихся газов (табл. 2). Причем интенсивное выделение кислорода начинается с температур, превышающих 600 °С.

Достаточно большое количество десорбируемого кислорода, значительно превышающего величину одного монослоя, свидетельствует о его выходе из приповерхностных слоев образцов сложных оксидов металлов. Другими словами можно сказать, что данные образцы обладают большой газонасыщенностью кислородом (рис. c, d).

Также в УДП сложных оксидов металлов отмечено появление двух новых форм адсорбции CO с характерными максимумами концентрации T=650 °С и 450 °С (рис. c, и рис. d, соответственно), и CO_2 – с максимумами T=600 °С (рис. c), которые отсутствуют у порошков металлов. Появление новых форм

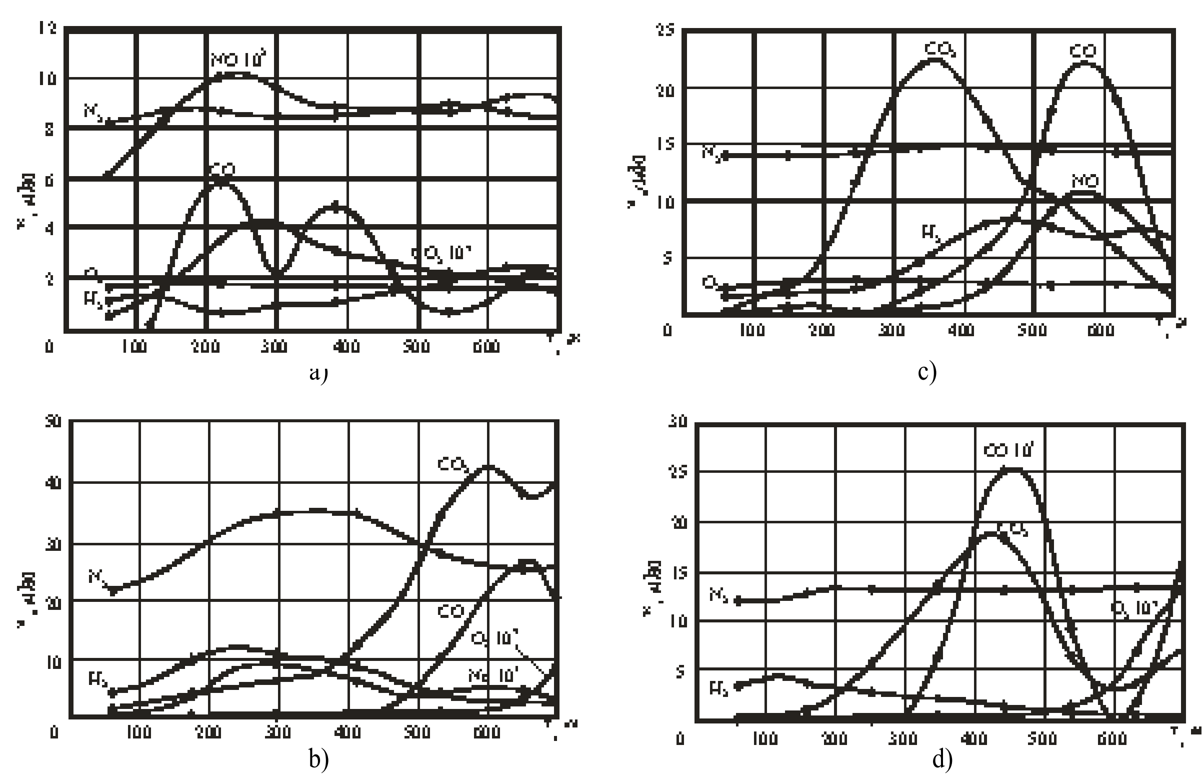


Рисунок. Зависимость концентрации десорбированных газов из УДП от температуры: a) Ni; b) Fe; c) $CoO:Al_2O_3:ZnO:P_2O_5$; d) $CoO:NiO:MnO_2:CeO_2$. Темп нагрева 10 град/мин

адсорбции связано с наличием в УДП сложных оксидов металлов двух типов адсорбционных центров, то есть молекулы адсорбата могут адсорбироваться как на центрах, состоящих из атомов металлов, так и на атомах кислорода.

Заключение

Таким образом, результаты исследований показали, что разработанная методика и программное обеспечение позволяют проводить с высокой точностью автоматизированный количественный анализ газового содержания в порошках неорганических материалов. Результаты проведенных исследований процессов газовыделения из УДП металлов при термодесорбции в вакууме показали, что исследованные УДП обладают различной концентрацией газовых примесей, а сам процесс газовыделения носит сложный стадийный характер. Основной формой адсорбции газов на исследованных порошках является хемосорбция. Физическая адсорбция представлена в незначительной степени, и ее суммарный вклад составляет менее 1 %. Следует отметить, что с увеличением скорости нагрева максимумы на концентрационных зависимостях у всех исследованных УДП, как правило, смещаются в сторону более высоких температур при сохранении общего объема выделившихся газов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордиенко С.П. Масс-спектрометрический количественный анализ термического разложения гидрида титана // Порошковая металлургия. – 1988. – № 12. – С. 62–64.
2. Власов В.А. Применение метода термодесорбционной масс-спектрометрии для изучения процессов газовыделения из порошков неорганических материалов // Известия вузов. Сер. Физика. – 2000. – № 5. – С. 142–146.
3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации масс-спектрометра МХ-7203. – Сумы, 1988. – 51 с.
4. Побережников А.Д., Власов В.А., Савостиков Д.В. Программное обеспечение для автоматизированного диагностического масс-спектрометрического комплекса // Современные техника и технологии: Труды VIII междунар. научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. 8-12 апреля 2002. – Томск: Изд-во ТПУ, 2002. – С. 184–185.
5. Попова Н. М. и др. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. – Алма-Ата: Наука, 1979. – 278 с.
6. Савостиков Д.В., Побережников А.Д. Исследование процессов адсорбции в неорганических материалах // Химия и химическая технология в XXI веке: Матер. II регион. студ. научно-практ. конф. 15-16 мая 2002. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – С. 30.